

Введение В настоящее время, благодаря развитию упаковочной отрасли, темпы роста производства биоразлагаемых полимеров неуклонно возрастают [1-3]. Их применение позволяет решить проблему утилизации упаковки, сводя к минимуму ее вредное влияние на окружающую среду. Используемые биоразлагаемые материалы должны сохранять эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевать физико-химические превращения под действием факторов окружающей среды, т.е. превращаться в безопасные для человека и природы вещества. Подобные материалы можно получать из смесей синтетических полимеров с широко распространенным в природе хитозаном. Хитозан является частично деацетилированным производным хитина, наиболее распространенного структурного компонента гетеротрофных организмов - бактерий, грибов, членистоногих. Хитин в свою очередь является аналогом целлюлозы - самого распространенного структурного вещества растений. Его запасы в природе, как источника для получения хитозана, возобновляемы и практически неисчерпаемы [4]. В то же время в упаковочной промышленности все чаще используются «активные» материалы. Есть данные [5-7], что в качестве «активной» упаковки можно использовать полимерные электретные пленки. Электреты - диэлектрики, способные длительно сохранять электрический заряд на своей поверхности и, тем самым, являться источником постоянного электрического поля [8, 9]. Наличие у упаковки электрического поля может подавить рост и развитие различных микроорганизмов [5, 6, 10], оказать стабилизирующее влияние на сохранение внешнего вида и консистенцию пищевых продуктов [5], изменить газовую среду внутри упаковки [7], что может значительно продлить их срок хранения. В связи с вышесказанным, целью работы явилось изучение электретного состояния полимерных биоразлагаемых материалов на основе синтетического полимера и хитозана. Экспериментальная часть В качестве объекта исследования был выбран ПЭВД 11503-070 (ТУ 6-05-1636-97) и хитозан (ТУ № 9289-046-04689375-96) в виде чешуек размерами 0,2-0,5 мм. Смешение полимера с наполнителем осуществляли на микровальцах при 140 °С в течение 5 минут. Пленки толщиной 0,8 мм изготавливали методом прессования при 170 °С. Электретирование полимерных пленок осуществляли в отрицательном коронном разряде с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между образцом и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации $U_{пол}$ - 30 кВ, время поляризации $t_{пол}$ - 30 с. Перед электретированием образцы выдерживали в течение 10 мин при 90 °С. Электрическую разность потенциалов $U_{ЭРП}$ изучали методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Потенциал поверхности $V_э$, напряженность электрического поля E и эффективную поверхностную плотность заряда $\sigma_{эф}$ электретов определяли с помощью прибора ИПЭП-1, принцип действия которого

основан на методе периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета. Для проведения исследований по биоразложению пленки помещались в емкости с почвой Высокогорского района Республики Татарстан. Процесс биоразложения образцов оценивался по их внешнему виду и массе. Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что хитозан представляет собой грубодисперсный, не подвергающийся дальнейшему (в ходе смешения с полимером, находящемся в вязкотекучем состоянии) диспергированию наполнитель и его распределение в полиэтилене неоднородно, не качественно. Это проявляется в наличии в составе пленок крупных частичек, нарушающих ее целостность. Коронозлектреты на основе полиэтилена обладают довольно высокими значениями электретных характеристик. В начальный период хранения они нестабильны, что связано с высвобождением и перераспределением инжектированных носителей заряда из поверхностных ловушек [8, 9]. Далее заряд стабилизируется и на 20-е сутки хранения значения электретных свойств составляют: $U_{ЭРП} = 1,25$ кВ, $V_{э} = 1,05$ кВ, $E = 72$ кВ/м, $\sigma_{эф} = 0,58$ мкКл/м². Ранее было показано, что введение в полиэтилен дисперсных наполнителей существенно изменяет его электретные характеристики [8, 11-14]. Хитозан, как порошкообразный материал, также может оказывать влияние на проявление электретного эффекта в ПЭВД. Электретное состояние присуще и самому хитозану [15]. Для выяснения вопроса о влиянии хитозана на поляризуемость полиэтилена в коронном разряде были созданы композиции ПЭВД с различным содержанием наполнителя и на их основе были приготовлены коронозлектреты. Исследования показали, что наполнение полиэтилена высокого давления хитозаном влияет на его электретное состояние: при увеличении содержания наполнителя значения $U_{ЭРП}$, $V_{э}$, E и $\sigma_{эф}$ снижаются (рис. 1., табл. 1). Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов коронозлектретов на основе композиций ПЭВД с хитозаном от содержания наполнителя на 30-е сутки хранения

Таблица 1 - Электретные свойства полиэтилена и его композиций с наполнителем. Срок хранения электретов - 30 суток

Композиция	$V_{э}$, кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м ²	$U_{ЭРП}$, кВ	
ПЭВД 1,00	70	0,55	1,20	ПЭВД с 1 % хитозана	
ПЭВД с 1 % хитозана	0,90	62	0,50	1,10	ПЭВД с 3 % хитозана
ПЭВД с 3 % хитозана	0,60	43	0,35	0,75	ПЭВД с 6 % хитозана
ПЭВД с 6 % хитозана	0,45	32	0,30	0,70	ПЭВД с 10 % хитозана
ПЭВД с 10 % хитозана	0,20	15	0,15	0,35	

Снижение значений электретных характеристик объясняется следующим образом. Хитозан, как полярный материал, обладает гораздо меньшей способностью электретироваться в коронном разряде. Логично, что снижение доли электретируемого компонента в композиционном материале снижает его электретные свойства. К тому же, некачественная структура композиций полиэтилена с хитозаном приводит к тому, что при их поляризации носители зарядов в основном сосредотачиваются в фазе хитозана, как компонента с большей электропроводимостью. Времени релаксации электретного состояния в таком полярном материале малы. Это и обуславливает

понижение электретных характеристик композиций полиэтилена с хитозаном в отличие от ненаполненного полимера. В то же время, появление межфазной границы «полиэтилен - наполнитель», как высокоэнергетической ловушки для инжектированных носителей заряда должно благотворно сказываться на электретных свойствах полимера [13, 14, 16], поэтому уровень электретных свойств полиэтиленовых композиций остается достаточным для их практического применения в качестве упаковочного материала. Далее композиции ПЭВД с хитозаном были помещены в почву и в дистиллированную воду для исследования влияния условий среды на их электретные свойства. Исследования показали, что при хранении в почве на 20-е сутки значения электретных свойств композиций снижаются до нулевых значений. В воде этот срок сокращается и составляет 8 суток (рис. 2). Другими словами, электретное поле материала после захоронения не должно мешать его ассимиляции различными микроорганизмами. Для исследования процессов биоразложения, полученные электретные композиционные материалы хранились в почве, их ежемесячно вынимали, промывали и оценивали по внешнему виду (визуально, под оптическим микроскопом) и массе. Рис. 2 - Зависимость электретной разности потенциалов короноэлектретов на основе композиций ПЭВД с 4 % хитозана от времени хранения на воздухе (1), в почве (2) и в дистиллированной воде (3) Внешний вид пленок полиэтилена и его композиций с небольшим (до 3 %) содержанием хитозана в процессе биоразложения не менялся. Для композиций ПЭВД с 6 и 10 % наполнителя наблюдались следующие изменения. В начале эксперимента все пленки были гладкие, ровные. Через некоторое время на поверхности образцов с большим содержанием хитозана появлялись шероховатости, темные мелкие пятна, края становились неровными. Затем пленки становились пористыми, темными, при извлечении из почвы композиции полиэтилена с 10 % хитозана теряли свою целостность. Однако полного разложения полиэтиленовых композиций в почве за 12 месяцев хранения не наблюдалось. Потери в массе композиций за год хранения в почве составили: для ПЭВД - 1 %, для ПЭВД с 1 % хитозана - 1 %, для ПЭВД с 3 % хитозана - 2 %, для ПЭВД с 6 % хитозана - 17 %, для ПЭВД с 10 % хитозана - 23 %. Таким образом, наполнение полиэтилена высокого давления хитозаном снижает его электретные характеристики, хотя их уровень достаточен для практического применения разработанных материалов в качестве упаковочных. При хранении в почве электретное состояние композиций полиэтилена с хитозаном релаксирует к 20-м суткам, т.е. после захоронения электретное поле материалов не мешает их ассимиляции различными микроорганизмами. За год хранения композиций полиэтилена с хитозаном в почве, потеря массы в результате их биоразложения достигает 23 %.